

بررسی کانی‌شناسی و زمین‌شیمی معدن بنتونیت چاه گلستان سرايان، خراسان جنوبی

علی رضا نماینده

کارشناس ارشد زمین‌شناسی اقتصادی دانشگاه تهران

سروش مدبری

استادیار زمین‌شناسی اقتصادی دانشگاه تهران

محسن رنجبران

استادیار رسوب‌شناسی دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۹۱/۴/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱/۲۷

Alirezanemayande@yahoo.com

چکیده

معدن بنتونیت چاه گلستان در شهرستان سرايان خراسان جنوبی قرار دارد. در این پژوهش با استفاده از مطالعات کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی شرایط تشکیل و زایش این معدن مورد بررسی قرار گرفت. روشهای تجزیه ای شامل تجزیه پراش پرتو X (XRD) و تجزیه شیمیایی (ICP-MS و XRF) بنتونیتها و سنگ دورنگیرشان می شود. کانی اصلی بنتونیت در این معدن، مونت‌موریلونیت سدیمی است. همچنین کانیهای مانند آلبیت، کریستوبالیت، کلسیت، کوارتز، هالیت و ارتوکلاز نیز حضور دارند. بر اساس داده های زمین‌شیمیایی ماگمای مادر ریولیتی، سری ماگمایی به وجود آورنده بنتونیتها، آهکی - قلیایی و محیط زمین ساختی کمان آتشفشانی همزمان با برخورد صفحات است. این معدن در یک فرآیند دیاژنتیکی بوسيله دگرسانی شیشه آتشفشانی در یک لاگون بوجود آمده است. برخی از شواهد موجود شامل چینه کران بودن کانیها، مقدار بالای مونت-موریلونیت، حضور لایه های ژئوپس که به صورت بین لایه ایی با بنتونیت وجود دارند، فقدان دگرسانی هیدروترمال و ... می شود.

کلمات کلیدی: بنتونیت، چاه گلستان، ماگمای ریولیتی، کانی‌شناسی، زمین‌شیمی، سرايان

مقدمه

بنتونیتها را می‌توان بر اساس ویژگیهای فیزیکی و کانی‌شناسی آنها به دو دسته تقسیم کرد: نوع سدیمی یا سدیم - کلسیمی (عضو میانی) که دارای تورم پذیری بالا تا متوسط است و نوع کلسیمی که تورم پذیری پایین دارد (Takagi, et al., 2005). دسته اول به طور معمول به صورت توده های معدنی لایه ای و در مقیاس بزرگ به وجود می آید که یکی از مثالهای آن کانسارهای وایومینگ و مونتانا در آمریکا است (Hosterman & Patterson, 1992). کانسارهای بنتونیت از این نوع، به طور کلی بوسيله فرآیندهای دیاژنتیکی شکل گرفته اند که به معنای دقیق تر شامل واشیشه ای شدن شدید خاکستر، آبیگری و در نهایت بلوری شدن اسمکتیت می شود (Grim & Guven, 1978). نمونه دوم اکثراً به صورت توده های معدنی متوسط تا کوچک مقیاس نامنظم و یا عدسی شکل شده به وجود می آیند و به طور گسترده در ایتالیا، خاورمیانه، ترکیه و یونان یافت می شوند (e.g. Christidis et al., 1995; Yalcin & Gumuser, 2000; Yildiz & Kuscü, 2004). کانسارهای بنتونیت این گروه نه تنها به صورت دیاژنتیک بلکه توسط جریانهای گرمایی و دگرسانی ثانویه نیز شکل می گیرند.

بنتونیت سنگی است که به طور کلی از کانیهای گروه اسمکتیت تشکیل شده است. همانطور که Keith and Murray (1994) اشاره کردند، نمی توان برای یک کانی صنعتی صرفاً بر اساس منشا و مواد ابتدایی آن تعریفی ارائه کرد از این رو تعریف ارائه شده بنتونیتها را بدون در نظر گرفتن رخداد منشا به عنوان کانیهای گروه اسمکتیت در نظر می گیرد (Grim, 1962) که به نظر می رسد برای یک کانی صنعتی، تعریف مطلوبی باشد.

کانیهای اصلی گروه اسمکتیت مونت‌موریلونیت سدیم، مونت‌موریلونیت کلسیم، ساپونیت (مونت‌موریلونیت منیزیم)، نانترونیت (مونت‌موریلونیت آهنی)، هکتوریت (مونت‌موریلونیت لیتیم‌دار) و بدلیت (مونت‌موریلونیت آلومینیم‌دار) هستند. غالبترین آنها مونت‌موریلونیت سدیمی و کلسیمی هستند. مونت‌موریلونیت کلسیمی غالبترین کانی گروه اسمکتیت است و در بسیاری از نقاط جهان یافت می شوند. رخداد مونت‌موریلونیت سدیمی در مقایسه با نوع کلسیمی نسبتاً کمیاب است بزرگترین و شناخته شده ترین رخداد بنتونیت در ایالت وایومینگ و مونتانا امریکا قرار دارد. ساپونیت در نواحی کمی از جهان تشکیل می شود و هکتوریت، بدلیت و نانترونیت نادر هستند. نانترونیت در خاک های غنی از آهن به وجود می آید (Murray, 2007).

Taylor & Surdam, 1981; Steefel & Van Cappellen, 1990; Yildiz & Kuscü, 2004.

کانسارهای بنتونیتی ایران در ۶ منطقه پدید آمده است که بیشتر آنها در ارتباط با فعالیتهای آتشفشانی سنوزوئیک است. تفکیک این مناطق می تواند برای پی جوئی بنتونیت مفید باشد. این مناطق به قرار زیر است:

- ۱- زون بنتونیتی سمنان - تروند
- ۲- زون بنتونیتی البرز - آذربایجان
- ۳- زون بنتونیتی خاور ایران
- ۴- زون بنتونیتی ایران مرکزی
- ۵- زون بنتونیتی تفرش - تکاب

علاوه بر این ۵ زون، در رشته کوههای زاگرس نیز منابع و نشانه های بنتونیتی وجود دارد که به نام بنتونیت های زون زاگرس نامیده می شود (حجازی و قربانی، ۱۳۷۳).

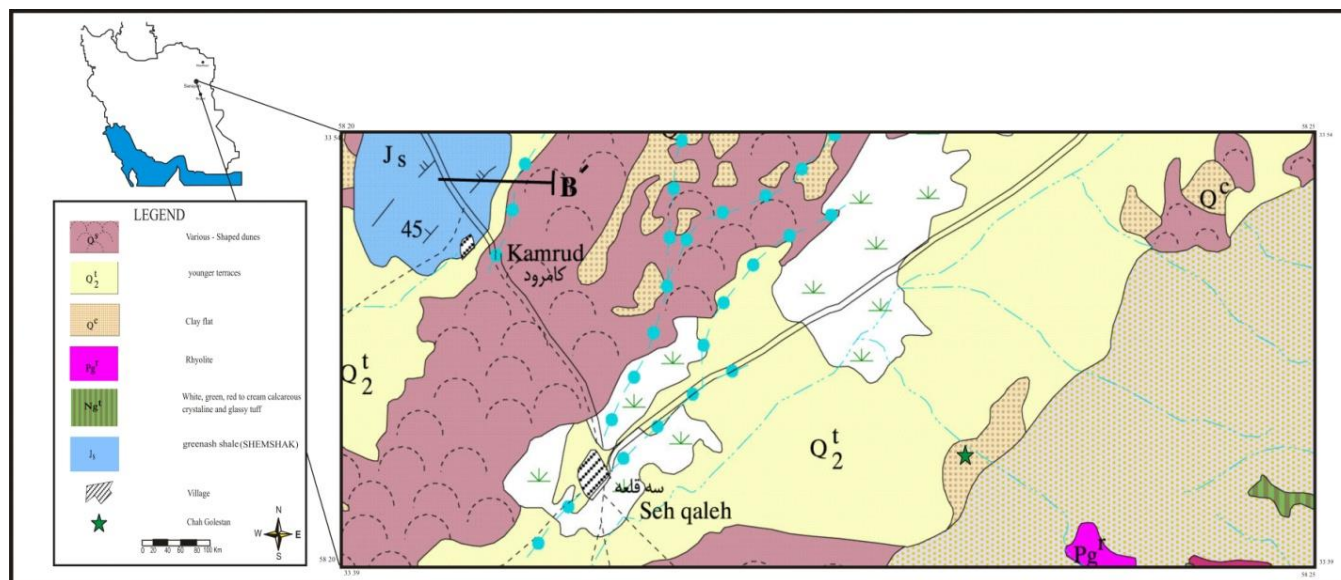
معدن چاه گلستان در ۲۳ کیلومتری جنوب شهرستان سراپان در استان خراسان جنوبی (شکل ۱) و دارای ذخیره قطعی ۷۹۰ هزار تن است. گستره مورد بررسی از نظر موقعیت زمین شناسی ایران بخشی از زون بنتونیت خاور ایران و در پیوند با سنگهای آتشفشانی ائوسن زیرین تا ائوسن بالایی است (حجازی و قربانی، ۱۳۷۳). از نظر موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه در طول جغرافیایی ۳۱° ۵۸' شرقی و عرض جغرافیایی ۳۵° ۳۳' شمالی قرار دارد. هدف این پژوهش تعیین شرایط تشکیل و زایش معدن بنتونیت چاه گلستان با استفاده از مطالعات کانی شناسی و زمین شیمیایی است. تا کنون بجز تعدادی گزارش، مطالعه دقیقی بر روی این کانسار انجام نگرفته است.

به تازگی، مطالعات دقیقی در سطح جهان در ارتباط با نحوه شکل گیری و رفتار عناصر اصلی، فرعی و بویژه عناصر خاکی کمیاب بر روی کانسارهای بنتونیت انجام شده است. (Spears et al., 1999; Christidis, 2001; Berkley & Baird, 2002; pellenard et al., 2003; Muchangos, 2006; Foreman et al., 2007; savage et al., 2007; Huff, 2008; Kolarikova & Hanus, 2008; Hints et al., 2008; Abedini et al., 2009). این کانسارها در فرآیند دیاژنتیک، گرمایی و یا در آخرین مراحل دگرسانی ایجاد می شوند. (Takagi et al., 2005).

از دیدگاه زایشی به طور کلی بنتونیتها به سه روش زیر تشکیل می شوند:

- دگرسانی درجای شیشه آتشفشانی در محیطهای آبی
- دگرسانی گرمایی شیشه آتشفشانی
- دگرسانی ثانویه در آخرین مراحل دگرسانی مواد آذرین که شامل واکنش بخار و گازها با مواد آذرین می شود (Christidis et al., 1995).

به طور کلی، بنتونیت از راه دگرسانی خاکستر شیشه ای و توف شکل می گیرد. این فرآیند توسط مقدار Al و Mg کنترل می شود و بوسیله برهم کنش شیمیایی به وجود می آید. این برهم کنش بر حرکت کردن عناصر از شیشه دگرسان شده به بنتونیت و بلعکس موثر است. تغییر مواد شیشه ای به اسمکتیت از راه آبیوشی رخ می دهد. ژئولیت، چند شکلی های سیلیس و یونهای فلزات محصولات ثانویه این واکنش دگرسانی هستند. رفتار قلیاییها در شکل گیری بنتونیت موثر است. کمبود قلیاییها و فعالیت بالای Mg شکل گیری بنتونیت را تسهیل می کند. (Hay, 1977; Senkay et al., 1984). هنگامی که شستشو موثر نباشد، ژئولیت نیز معمولاً از ژلهای اولیه به وجود می آید (Mariner & Surdam, 1970).



شکل ۱. نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه و موقعیت معدن چاه گلستان (نادری میقان، ۱۳۷۹ با تغییرات)

روش کار و نمونه برداری

منظور تجزیه عناصر اصلی، فرعی و خاکی کمیاب هر ۷ نمونه توسط شرکت زرآما برای انجام تجزیه ICP-MS به استرالیا فرستاده شد (جدول ۲). در ادامه چند نمونه از سنگ درونگیر برای تهیه مقطع نازک (دانشگاه تربیت معلم تهران) و تجزیه شیمیایی XRF (شرکت زرآما) انتخاب شدند و از نظر کانی شناسی و زمین شیمی مورد بررسی قرار گرفتند.

مشاهدات و نتایج

زمین شناسی عمومی منطقه

منطقه مورد مطالعه در چهار گوش آیسک در پهنه ساختاری لوت واقع است (شکل ۱). قسمت اعظم بلوک لوت را سنگهای آتشفشانی ترشیری با ترکیب آندزیتی و داسیتی می پوشاند. البته سنگهای قدیمی تر از ترشیری نیز در منطقه وجود دارد که برتری حجمی در آنها با سنگهای رسوبی از نوع سنگ آهک (مربوط به مناطق کم عمق) و رسوبهای آواری حاوی فسیل (متعلق به پرموتریاس و کرتاسه) و ماسه سنگهای دارای آثار گیاهی با سن تریاس و ژوراسیک زیرین است (حجازی و قربانی، ۱۳۷۳). فعالیت آتشفشانی در این منطقه شدید و پیوسته بوده و گدازه های جوان تر، به طور پی در پی، سنگهای پیشین را پوشانده و سنگهای آتشفشانی بلوک لوت را پدید آورده اند. فراوانی سنگهای آتشفشانی ترشیری، بویژه ائوسن، با ضخامتی حدود ۲۰۰ متر که بیش از نیمی از بلوک لوت را می پوشاند، توانسته است شرایط را برای تشکیل بنتونیتها در این منطقه مساعد سازد (آقناباتی، ۱۳۸۳).

در سه مرحله بازدید صحرایی، پس از بررسی زمین شناسی و شناسایی منطقه، از واحدهای سنگی سالم، هوازده و ماده معدنی بر اساس رنگ، چگالی، درجه سنگ شدگی و بافت، نمونه برداری سیستماتیک انجام گرفت. نمونه ها از عمق ۳۵ تا ۴۰ سانتی متری برداشته شدند تا تاثیر هوازدهی و آلودگی سطحی که در اثر اختلاط مواد در حین عملیات خاک برداری از سینه کارهای فعال به وجود آمده، به حداقل برسد. نمونه برداری از سینه کارهای متفاوت این معدن انجام گرفت که گاه فاصله زیادی در حد ۵۰ متر از هم فاصله دارند. نمونه برداری قسمتی از معدن که سنگ درونگیر در آن حضور داشت، از بالا تا به پایین و به طور سیستماتیک همراه با تغییر رنگ بنتونیتها انجام گرفت به طوری که از سنگ کمر بالا (S.GO.A)، سنگ حدواسط (S.GO.2) و ۳ نمونه بنتونیت دیگر (S.GO.3، S.GO.4 و S.Go.5) با رنگهای متفاوت نمونه برداری شد (شکل ۲). در برخی سینه کارها سنگ درونگیر رخنمونی نداشت و از اینرو تنها از بنتونیت نمونه گرفته شد. برای مقایسه و بررسی بیشتر تغییرات، ۳ نمونه دیگر بنتونیت (نمونه S.G.A و S.G.B و S.G.C) و یک نمونه سنگ درونگیر (S.GO.B) از سینه کارهای دیگر معدن برداشته شد که در ادامه در مورد آنها بحث خواهد شد. برای بررسی دقیق کانی های تشکیل دهنده بنتونیتها، به طور کلی ۷ نمونه مورد مطالعه قرار گرفت. ۳ نمونه از آنها برای تجزیه نیمه کمی XRD و تجزیه شیمیایی XRF به دانشگاه گراندادی اسپانیا فرستاده شد و پس از دریافت نتایج و برای اطمینان از درستی آن، ۴ نمونه دیگر نیز توسط شرکت مطالعات معدنی زرآما مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱). همچنین به

جدول ۱. ترکیب کانی شناختی بنتونیتهای معدن چاه گلستان بر اساس نتایج XRD

Samples	Smc ۱۲A	Smc ۱۴A	Ill	Opl-Crs	Hmt	Ab	Or	Hal	Qtz	Cpl	Cal	Py	An
S.G.A	x x x x	-	-	x x x	-	tr	-	-	-	-	tr	-	-
S.G.B	x x x x	-	-	x x x	-	-	-	-	x	x	x	-	-
S.G.C	x x x x x	-	-	x	-	-	-	-	tr	-	x	-	-
S.Go.۲	x x x x	-	-	x	-	x x	x x x	tr	-	-	-	-	-
S.Go.۳	x x x x x	-	-	x	-	x	-	-	-	-	-	-	-
S.GO.۴	x x x	-	-	x x x	tr	tr	-	-	tr	-	tr	-	-
S.Go.۵	x x x x	-	-	x x x	-	-	-	-	-	-	tr	-	-

Smc = Smectite, Ill = Illite, Opl-Crs = Opal-CT and Cristobalite, Hmt = Hematite, Ab = Albite, Or = Orthoclase, Hal = Halite

Qtz = Quartz, Cpl = clinoptilolite, Cal = Calcite, Py = Pyrite, An = Anorthite

tr < ۵%, x = ۵% - ۱۰%, xx = ۱۰% - ۲۵%, xxx = ۲۵% - ۵۰%, xxxx = ۵۰% - ۸۰%, xxxxx > ۸۰%

جدول ۲. نتایج تجزیه شیمیایی بنتونیت‌های معدن چاه گلستان بر اساس تجزیه ICP-MS و XRF

Element	Samples	S.G.A	S.G.B	S.G.C	S.Go.۲	S.Go.۳	S.Go.۴	S.Go.۵
SiO ₂	%	۶۳/۸۱	۶۵/۰۹۲	۴۸/۱۳	۶۲/۵۶	۶۰/۰۶	۶۹/۴۴	۷۰/۴
Al ₂ O ₃	%	۱۱/۷۶	۱۲/۱	۱۵/۵۶	۱۹/۳۸	۲۰/۱۸	۱۳/۱۸	۱۳/۸۶
Fe ₂ O ₃	%	۳/۱	۱/۸۳	۴/۰۹	۱/۹۵	۴/۲۴	۳/۲۵	۲/۹۱
MgO	%	۰/۰۱	۲/۰۷۹	۲/۲۹	۱/۲۴	۳/۸۴	۲/۸۸	۲/۸۳
CaO	%	۰/۹۱۷	۲/۶	۳/۵۷	۱/۳	۰/۸۹	۲/۰۵	۱/۷۷
Na ₂ O	%	۲/۸۹	۱/۹۴	۶/۰۵	۴/۳۶	۴/۳۶	۲/۴	۲/۳۳
K ₂ O	%	۰/۰۸۶	۰/۴	۰/۳۳	۵/۰۳	۰/۰۹	۰/۱۴	۰/۱۷
TiO ₂	%	۰/۱۸۵	۰/۲۹	۰/۳۳	۰/۴	۰/۴۵	۰/۲۴	۰/۲۴
P ₂ O ₅	%	۰/۰۲	۰/۰۲۸	۰/۰۳۹	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۲
MnO	%	۰/۰۱	۰/۰۲۹	۰/۰۱۶	۰/۱۳	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۲
LoI	%	۱۴/۶	۱۳/۶	۱۷/۸	۳/۳۴	۶/۹۱	۶/۲	۵/۷۴
Total	%	۹۷/۳۸	۹۹/۹۸	۹۸/۲	۹۹/۷۴	۱۰۱/۰۶	۹۹/۸۳	۱۰۰/۲۹
U	ppm	۳/۹۸	۶/۴۱	۵/۳۲	۷/۹۸	۱۰/۴	۳/۶۳	۴/۶۹
Th	ppm	۲۲/۵	۲۱	۲۱/۸	۲۳/۲	۲۶/۲	۲۳/۷	۲۴/۶
Ba	ppm	۷۹۱	۵۷۸	۱۹/۴	۵۰۲	۱۶/۹	۴۱۷	۱۳/۱
Cu	ppm	۱۱/۶	۷/۸	۹/۱	۳۴/۳	۲۴/۹	۴/۲	۱۶/۴
Hf	ppm	۶/۵۳	۴/۵۹	۸/۶	۸/۵۳	۹/۳	۶/۷۴	۷/۴۹
Co	ppm	۳/۲	۳/۵	۷/۲	۱۶/۱	۱۳/۳	۳	۵/۳
Cr	ppm	۲	۷	۲	۲	۲	۴	۲
Ni	ppm	۶	۵	۷	۸	۵	۶	۸
Zn	ppm	۷۶	۵۳/۵	۱۰۲	۶۶/۵	۱۴۷	۸۳/۳	۱۱۱
Nb	ppm	۱۷/۶	۱۸/۲	۲۳/۳	۳۰	۲۹/۵	۱۹/۲	۲۰/۵
Cs	ppm	۵/۸	۱۱/۸	۲/۷	۲/۱	۲/۱	۶/۱	۵/۴
Rb	ppm	۱۲/۶	۳۷/۶	۲۲/۱	۱۲۰	۴	۱۷/۱	۲۰/۳
V	ppm	۸	۲۳	۱۴	۱۹	۱۵	۷	۷
Y	ppm	۳۱/۳	۳۵/۴	۵۳/۷	۶۰/۴	۳۷/۸	۳۵/۷	۳۳/۹
Pb	ppm	۴/۴	۱۱/۹	۴/۷	۴۶/۹	۱۲	۴/۷	۷/۷
Be	ppm	۱/۹	۲/۸	۲/۶	۳/۴	۱/۴	۱/۸	۳/۹
Sc	ppm	۶	۸	۱۰	۱۰	۱۰	۶	۷
Zr	ppm	۱۹۴	۱۵۳	۳۳۳	۳۴۳	۳۰۳	۲۱۱	۲۳۱
La	ppm	۳۹/۳	۳۸/۵	۵۱/۲	۵۲	۵۹/۶	۴۲/۹	۴۴/۹
Ce	ppm	۷۴/۹	۷۰/۳	۹۰	۱۰۲	۱۱۱	۸۳/۳	۸۳/۴
Dy	ppm	۵/۱	۵/۵۸	۸/۵۱	۹/۱۷	۷/۶۵	۵/۸۸	۵/۸۶
Er	ppm	۳/۲۲	۳/۴۹	۵/۵۶	۵/۶۹	۳/۹۵	۳/۵۶	۳/۴۶
Eu	ppm	۰/۷۲	۰/۹۳	۱/۵	۱/۶۲	۱/۷۴	۰/۸۳	۰/۸۶
Ga	ppm	۱۴/۵	۱۴/۵	۱۹/۶	۲۳/۲	۲۲/۳	۱۵	۱۶
Gd	ppm	۵/۴۸	۶/۰۲	۸/۱۸	۹/۰۹	۹/۲۸	۶/۳۳	۶/۶۱
Ge	ppm	۱/۰۳	۰/۸۷	۱/۱۹	۰/۹۳	۱/۳	۱/۰۵	۰/۹۴
Hf	ppm	۶/۵۳	۴/۵۹	۸/۶	۸/۵۳	۹/۳	۶/۷۴	۷/۴۹
Ho	ppm	۱/۰۹	۱/۲	۱/۸۷	۱/۹۸	۱/۴۱	۱/۲۳	۱/۲۲
Nd	ppm	۳۲/۶	۳۳/۱	۴۳/۵	۴۶/۲	۵۲/۲	۳۷	۳۸/۱
Pr	ppm	۸/۷۵	۸/۵۶	۱۱/۳	۱۱/۸	۱۳/۷	۹/۸	۹/۹۹
Sm	Ppm	۶/۰۸	۶/۲۳	۸/۳	۹	۱۰/۱	۶/۲۶	۷/۰۳
Ta	ppm	۰/۴۷	۰/۴	۲/۲۶	۰/۲۸	۲/۵۸	۰/۱۶	۰/۱۵
Tb	ppm	۰/۸۷	۰/۹۹	۱/۳۵	۱/۴۸	۱/۴۴	۱/۰۲	۱/۰۴
Tm	ppm	۰/۳۱	۰/۳۴	۰/۵۷	۰/۵۶	۰/۳۷	۰/۳۵	۰/۳۳
Yb	ppm	۲/۹۵	۳/۲۴	۵/۵۸	۵/۱۸	۳/۳۹	۳/۳۹	۳/۰۳



شکل ۲. الف) نمایی از معدن چاه گلستان ب) لایه های بنتونیت (B) در ارتباط با سنگ درونگیر (CR) پ) لایه های بنتونیت (B) ت) کنگلومرای چندزادی ث) بنتونیت قرمز (B) ج) نمونه های بنتونیت برداشت شده، از سنگ درونگیر تا ماده معدنی

سنگ شناسی

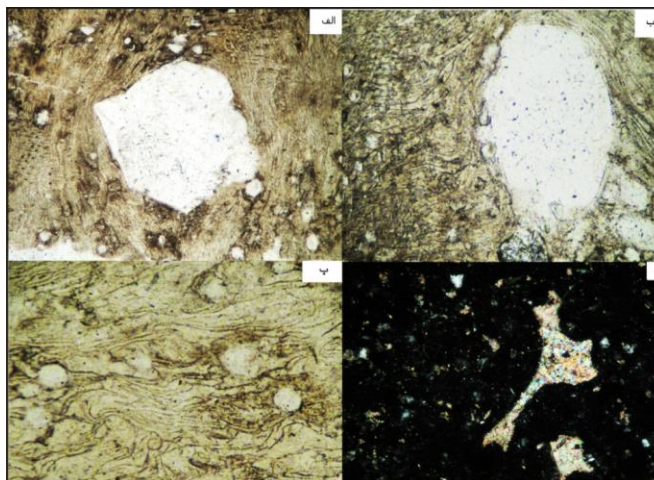
برای درک بهتر از تنوع سنگهایی که در نهایت منجر به تشکیل کانسار بنتونیت شده، مطالعه میکروسکوپی سنگها ضروری است که شرح آن در زیر آمده است:

توف ایگنمبریتی (S.G.A): این واحدها دارای کانیهایی پلاژیوکلاز، کلسدونی، زئولیت، آپاتیت و کلسیت هستند. در این سنگ حرکت جریانی شاردها بافت ایگنمبریتی را به وجود آورده است. همان طور که گفته شد، سنگ درونگیر دارای حفرههایی است که بلورهای کوارتز و کلسدونی در داخل حفره ها تشکیل شده است و در ادامه، بلورهای کلسیت نیز اطراف حفرات را پر کرده اند به طوری که حتی پلاژیوکلازها نیز به کلسیت دگرسان شده اند (شکل ۳- الف، ب، پ) توف خرده سنگی (S.G.B): در بررسی نمونه سنگ درونگیر برداشت شده از یکی دیگر از سینه کارهای معدن، قطعات خرده سنگ، شیشه و بلور دیده شد. بافت این سنگ کلا درشت دانه است و قطعات خرده سنگ از نوع ماسه سنگی و کربناته هستند. شاردها در این سنگ کلسیتی شده اند و فرآیند کلسیتی شدن به وضوح دیده می شود (شکل ۳- ت). بلورها در این نمونه بیشتر از تنوع پلاژیوکلاز (آلبیت) بوده و نسبت به توف ایگنمبریتی مقدار کوارتز کمتری در آن دیده می شود.

معدن بنتونیت چاه گلستان بزرگترین معدن بنتونیت در ناحیه فردوس و سرایان و دارای رخنمونهای متفاوتی از ماده معدنی است که این تفاوتها را می توان از روی رنگ و بافت آنها تشخیص داد. بنتونیت با رنگهای سفید، سبز و صورتی تا قرمز در این معدن قابل مشاهده است (شکل ۲). در این کانسار بیش از یک افق بنتونیت با مشخصات سنگ شناختی و رنگ مختلف وجود دارد. بنتونیت در این کانسار به رنگهای متفاوت سبز، سفید و قرمز است ولی بیشتر سینه کارهای معدن به دلیل وجود اکسید آهن به رنگ قرمز هستند (شکل ۲ ث)

نمونه S.G.B از رخنمونی برداشته شده که در آن سنگ درونگیر رخنمون ندارد و ماده معدنی سفید رنگ و حدود ۷ سانتی متر ضخامت دارد. این بخش از معدن توسط یک واحد کنگلومرای چندزادی پوشیده شده است. اجزا این کنگلومرا عمدتاً از آهک آئولیتی، خرده های ماسه سنگی و آهکهای چرت دار تشکیل شده است (شکل ۲ ت).

در سینه کارهای معدن، نمونه برداری به صورت عمودی و سیستماتیک انجام شد. در اینجا سنگ کمر بالا دارای هوازدگی شدید و بافت بادامی شکل است که در آن حفرات ثانویه توسط کوارتز پر شده اند. رنگ بنتونتها از سنگ کمر بالا به سمت پایین از قرمز به سبز کم رنگ تغییر می کند. سنگ درونگیر به طور کامل دگرسان شده است ولی در بعضی مناطق نمونه های حد واسط نیز دیده می شوند.



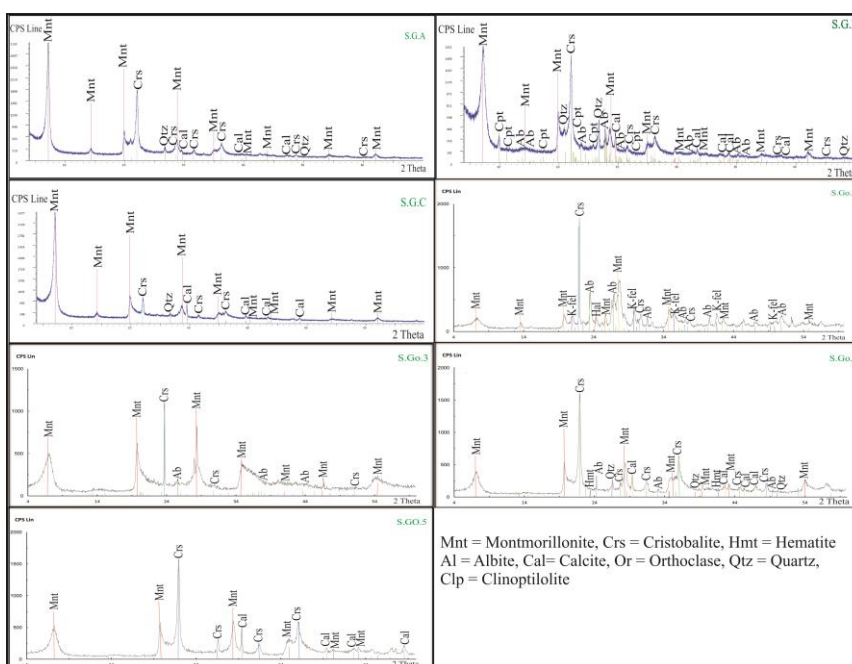
شکل ۳. الف و ب) بافت ایگنمبریتی در اطراف کانی پلاژیوکلاز (پ) بافت ایگنمبریتی (ت) جانشینی شارد شیشه ای توسط کلسیت

کانی شناسی

بنتونیت در نمونه ها $12A^{\circ}$ است که نشان می دهد مونت موریلونیت این منطقه از نوع سدیمی است. از سوی دیگر میزان CaO و Na_2O سدیمی و کلسیمی بودن نمونه را مشخص می نماید که در بررسی این مسئله میزان Na_2O در تمامی نمونه ها بجز S.G.B از CaO بیشتر است که تاییدی دیگر بر سدیمی بودن بنتونیتها است. چند ریختهای سیلیس به شکل های کوارتز، اپال CT و اپال C (کریستوبالیت) حضور دارند (جدول ۱). زئولیت به صورت کلینوپتیلولیت و به مقدار اندک فقط در یکی از نمونه ها دیده می شود. فلدسپار K نیز فقط در یکی از نمونه ها دیده می شود، در صورتی که میزان آل بیت و کلسیت در نمونه ها زیاد است. هالیت نیز در برخی از نمونه ها به صورت فاز فرعی وجود دارد (شکل ۴ و جدول ۱).

معمولی ترین کانی اسمکتیت، مونت موریلونیت کلسیم دار است که در آن نبود بار لایه ای به وسیله آب و کاتیون کلسیم بین لایه ای موازنه می شود. فاصله پایه مونت موریلونیت کلسیم دار $14/2 A^{\circ}$ است. مونت موریلونیت سدیمی زمانی شکل می گیرد که نبود بار توسط یونهای سدیم و آب موازنه شود و فاصله پایه در آن $12/2 A^{\circ}$ است. مونت موریلونیت کلسیمی دارای دو لایه آب در جایگاه بین لایه ای و مونت موریلونیت سدیمی دارای یک لایه آب است (Murray, 2007). نتایج تجزیه XRD آشکار کرد که اسمکتیت دوهشت وجهی، فاز اصلی در همه بنتونیتها است. بر اساس مطالعات XRD انجام شده در دانشگاه گراندای اسپانیا،

d001



شکل ۴. الگوهای XRD بنتونیت‌های معدن چاه گلستان

زمین‌شیمی بنتونیت‌ها

سیلیس (TAS) (شکل ۵ الف)، برای سنگ مادر، ترکیب را ریولیتی نشان می‌دهد ولی در مورد بنتونیتها گستره متفاوتی از داسیتی، آندزیتی، تراکیتی تا تراکیتی آندزیتی و بازالتی را به نمایش می‌گذارد که نمی‌تواند منطقی باشد. همانطور که در بالا گفته شد، عوامل زمین‌ساختی محیطی و فرآیندهای شستشو باعث تهی‌شدگی بعضی عناصر شده‌اند که سیلیس و قلیایی‌ها را شامل می‌شود. بنابراین شایسته است که از نمودار Nb/Y- Zr/TiO₂ (Winchester & Floyd, 1977) برای ارزیابی ترکیب ماگمای اصلی سنگ درونگیر بنتونیت استفاده شود (شکل ۵ ب). این عناصر نامتحرک بوده و مقدار آنها در طی فرآیند دگرسانی سنگ درونگیر به بنتونیت تغییر نمی‌کند. همان‌طور که بر روی نمودار مشاهده می‌شود همه نمونه‌های سنگ درونگیر در بازه ریولیتی قرار می‌گیرند که این با میزان بالای سیلیس در سنگ درونگیر همخوانی دارد. پس به طور کلی می‌توان نوع شیشه به وجود آورنده بنتونیتها را اسیدی دانست. از طریق نمودار پهنجار شده عناصر خاکی کمیاب نسبت به کندریت نیز می‌توان این مسئله را ثابت کرد (شکل ۶). بر اساس این نمودار، Eu در همه نمودارها بی‌هنجاری منفی نشان می‌دهد. از آنجا که Eu در فلدسپارها جانشین کلسیم می‌شود، بی‌هنجاری منفی نشان دهنده پایین بودن کلسیم است و نشان‌گر این است که پلاژیوکلازها از نوع سدیمی هستند. عناصر اصلی بر روی نمودار AFM (A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, M = MgO) پیاده شدند (شکل ۶). دو نمونه S.GO.2 و S.GO.3 دارای مقدار بیشتری Al₂O₃ هستند. اختلاف در محتوای Al₂O₃ به دلیل وجود پلاژیوکلاز (آلبیت) بیشتری نسبت به بقیه است.

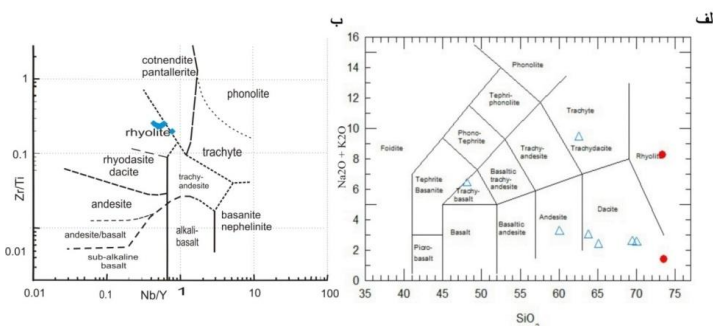
تجزیه شیمیایی بنتونیتها و سنگ درونگیر به ترتیب در جدولهای ۲ و ۳ نشان داده شده است. با وجود آنکه تمامی نمونه‌ها از سینه کارهای مختلف یک معدن برداشته شده‌اند، ترکیب شیمیایی نمونه‌ها دارای بازه گسترده‌ای است به گونه‌ای که SiO₂ آنها از ۴۸/۱۳ تا ۷۰/۴ تغییر می‌کند و این در حالی است که این میزان در سنگ درونگیر نزدیک به ۷۳ درصد است. در نمونه‌های با میزان سیلیس بالا، مقدار MgO و Fe₂O₃ پایین است که این به خاطر تفاوت در ترکیب کانیایی و شیمی بلور اسمکتیت است. برای مثال فراوانی فاز سیلیسی نشان دهنده حضور OPL-CT است. فراوانی پتاسیم در نمونه S.GO.2 باعث تشکیل بیش از ۲۵٪ ارتوکلاز شده که در بین تمامی نمونه‌ها استثنا است و هر چه محتوای CaO بالاتر باشد میزان کلسیت در نمونه‌ها بیشتر است که نمونه S.G.C همین مسئله را نشان می‌دهد.

تفسیر نمودارهای زمین‌شیمیایی

با استفاده از ترکیب عناصر اصلی و فرعی و رسم آنها بر روی نمودارهای متفاوت می‌توان نوع ماگما و محیط زمین‌ساختی را مشخص کرد (Winchester & Floyd, 1977; Pearce et al., 1984). به تازگی، این نمودارها برای مشخص کردن ترکیب ماگمای اولیه مربوط به بنتونیتها نیز استفاده شده است (Roberts & Merriman, 1990; Huff et al., 1993; Christidis & Scott, 1993; Foreman et al., 2008, Yildiz & Dumlupunar, 2009). نمونه‌های پیاده شده بر روی نمودار قلیایی‌ها در برابر

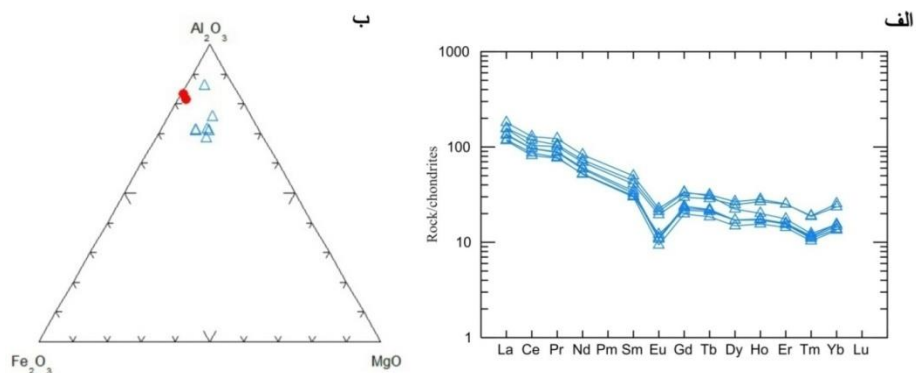
جدول ۳. نتایج تجزیه شیمیایی سنگ درونگیر معدن چاه گلستان به روش XRF

Element	Samples	S.GO.A	S.GO.B
SiO _r	%	۷۳/۵۱	۷۳/۳۸
Al _۲ O _r	%	۱۳/۸	۱۱/۰۶
Fe _۲ O _r	%	۰/۷۹	۲/۱۲
MgO	%	۰/۱۲	۰/۵
CaO	%	۱/۸۵	۳/۷۹
Na _۲ O	%	۳/۱۶	۰/۶۵
K _۲ O	%	۵/۱۲	۰/۷۵
BaO	%	۰/۰۶	۰/۱
P _۲ O _۳	%	۰/۰۴	۰/۰۶
MnO	%	۰/۰۱	۰/۰۴
SO _r	%	۰/۰۴	۰/۳۱
TiO _r	%	۰/۲۸	۰/۴۱
Lol	%	۱/۱۳	۶/۸۸
Total	%	۹۹/۹۱	۹۹/۹۵

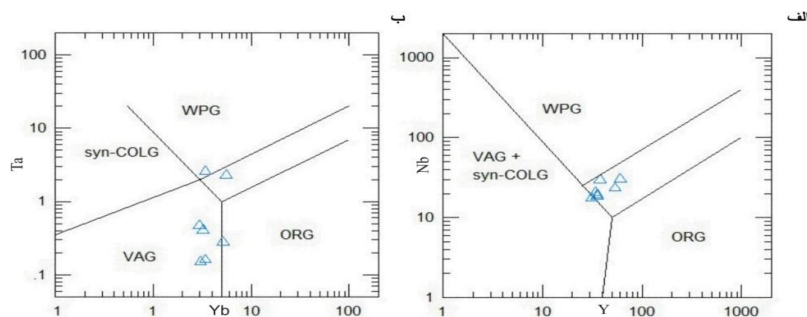

 شکل ۵. الف) موقعیت نمونه‌های بنتونیت (مثلث) و سنگ درونگیر (دایره) در نمودار SiO₂ در برابر قلیاییها (ب) موقعیت نمونه‌های بنتونیت (لوزی) در نمودار Nb/Y - Zr/TiO₂ (Winchester & Floyd, 1977)

قلیایی شامل دو سری آهکی قلیایی و تولیتی می شود برای تفکیک سنگ های منطقه از (شکل ۸ ب) استفاده شده است. بر اساس نمودار اکثر نمونه ها در محدوده آهکی - قلیایی قرار می گیرند. نمونه S.GO.B دارای آهن و کلسیم بالا است و این در حالی است که میزان قلیاییها در آن به شدت پایین بوده و به همین خاطر در محدوده ماگمای تولیتی قرار گرفته است. به دلیل آنکه در تعیین منشأ ماگما، تمامی نمونه ها در محدوده ریولیتی قرار گرفتند و ماگماهای ریولیتی غالباً از نوع کم قلیایی هستند (Winchester & Floyd, 1977)، به نظر می رسد دلیل آنکه برخی از نمونه ها در محدوده تولیتی قرار می گیرند این باشد که در اثر شستشو قلیایی های خود را از دست داده اند.

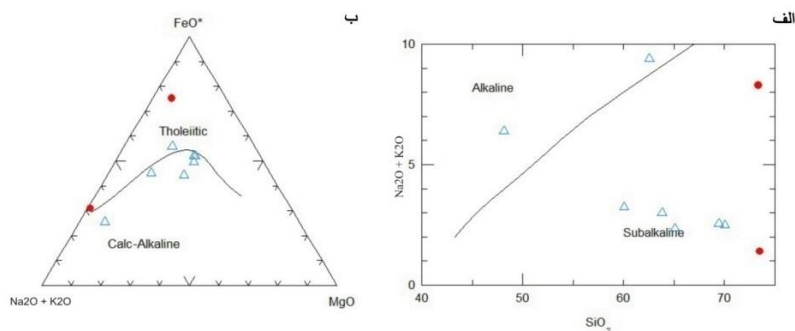
برای تعیین محیط زمین ساختی از دو نمودار Ta در برابر Nb و Yb در برابر Y استفاده می شود (Irvine & Baragar, 1971). (شکل ۷ الف) تقریباً محیط زمین ساختی کمان آتشفشانی و همزمان با برخورد (شکل ۷ ب) محیط زمین-ساختی کمان آتشفشانی را نشان می دهد. به طور کلی با مقایسه دو نمودار و با توجه به نمونه هایی که کمتر تحت تاثیر عوامل بیرونی بوده اند، می توان محیط زمین ساختی کمان آتشفشانی را برای معدن چاه گلستان پیشنهاد داد که نشاندهنده تشکیل آن در محیط فرورانش است. برای تعیین سری ماگمایی از نمودار مثلثی FeO، Na₂O+K₂O و MgO و نمودار سیلیس در برابر قلیاییها استفاده می شود (Pearce et al., 1984). همان طور که ملاحظه می شود اکثر نمونه ها در محدوده کم قلیایی قرار گرفته اند (شکل ۸ الف). از آنجا که سری کم



شکل ۶. الف) نمودار بهنجار شده عناصر خاکی نسبت به کندریت (ب) نمودار AFM نمونه های بنتونیت (مثلث) و سنگ درونگیر (دایره)



شکل ۷. موقعیت نمونه های بنتونیت در محیطهای زمین ساختی در نمودارهای الف) Nb در برابر Y و ب) Ta در برابر Yb (Irvine & Baragar, 1971)



شکل ۸. موقعیت نمونه های بنتونیت (مثلث) و سنگ درونگیر (دایره) برای تعیین سری ماگمای در الف) نمودار SiO₂ در برابر قلیاییها و ب) مثلث FeO، MgO و قلیاییها (Pearce et al., 1984)

بحث

اگرچه تصور بر آن است که میزان قلیاییها می بایست در نمونه های بنتونیت پایین باشد، اما در واقع با توجه به تجزیه شیمیایی (جدول ۲ و ۳) در تعدادی از نمونه ها دیده می شود که مقدار قلیاییها حتی از نمونه سنگ درونگیر نیز بیشتر است که به نظر می رسد Na و K به جای شرکت در ایجاد زئولیت در ساختن فلدسپارهای قلیایی به کار رفته اند که با نگاهی به جدول ۱ می توان این نکته را مشاهده کرد. در مورد نمونه S.G.C نیز که دارای Na بالا و فاقد فلدسپار است به نظر می رسد که Na اضافی برای تشکیل درصد بالای مونت موریلونیت مصرف شده باشد. (جدول ۱)

شواهدی که برای یک کانسار بنتونیت گرمابی در نظر گرفته می شود، در منطقه دیده نمی شود. عدم وجود شواهدی مانند رگه های باریت، بافت استوکورک، سیلیسی شدن و چشمه های آب گرم گوگردی فعال، نشان دهنده این است که منطقه تحت تاثیر سیالات گرمابی قرار نگرفته است چرا که کانسارهای نوع گرمابی توسط عارضه های ساختاری کنترل می شوند (Yildiz & kusc, 2007; Yildiz & kusc, 2004; Christidis, 1995; Takagi, 2005).

نتیجه گیری

پژوهش حاضر نشان داد که بر اساس مشاهدات انجام شده در مقیاس صحرایی، کانسار بنتونیت چاه گلستان چینه کران (استراتاباند) و دارای ترکیبی متغیر است که این تغییرات ترکیبی بیشتر در ارتباط با فرآیند شستشو بوده است به طوری که در برخی از نمونه ها سیلیس و در برخی دیگر قلیاییها شسته شده اند. با توجه به تجزیه XRD، مونت موریلونیت سدیمی فاز اصلی در همه بنتونیتها است و سیلیس نیز بیشتر به صورت اپال C (کریستوبالیت دما پایین) و کوارتز دیده می شود. عناصر قلیایی بیشتر به صورت آلبیت حضور دارند و ارتوکلاز نیز در یکی از نمونه ها دیده می شود که دلیلی بر فراوانی پتاسیم است. نبود کانیهای زئولیت از دیگر نکات قابل توجه این کانسار بوده چرا که فقط یکی از نمونه ها به مقدار اندک دارای کلینوپتیلولیت است.

نمودارهای زمین شیمیایی نشان دادند که ماگمای مادر نمونه ها ریولیتی و اسیدی است و بی هنجاری منفی Eu نیز این نکته را تایید می کند که میزان Ca در نمونه ها پایین است و مونت موریلونیت و پلاژیوکلاز نمونه ها از نوع سدیمی است. از سوی دیگر حضور آلبیت در بنتونیتها رابطه مستقیم با میزان Al_2O_3 دارد که این مسئله توسط نمودار AFM نشان داده شد.

بر اساس نمودارهای ارائه شده در شکل های ۷ و ۸ معدن چاه گلستان در محیط زمین ساختی کمان آتشفشانی به وجود آمده و سری ماگمایی آن از نوع آهکی - قلیایی است. حضور فلدسپارهای قلیایی نشان دهنده آن است که بنتونیت در دمای پایینی تشکیل شده است. با این حال، عدم وجود فلدسپار پتاسیم در غالب نمونه ها نشان دهنده آن است که دما بیش از اندازه - شبیه آنچه در محیطهای زیر دریایی رخ می دهد - پایین نبوده است. از طرف دیگر Na, K و Ca به طور کامل شسته نشده اند و می توان نتیجه گرفت که جریان سیال حجیم نبوده و نسبت آب : سنگ نیز پایین بوده است. پس به طور کلی نمی توان یک محیط زیر دریایی را برای کانسار پیشنهاد داد. با توجه به حضور فراوان لایه های ژئوپس و از آنجا که کانسار به شکل لایه ای است می توان بیان کرد که کانسار در یک محیط دریایی لاگون مانند کم عمق حاوی Mg و در اثر فوران جریانات آذرآواری در آن به وجود آمده است.

تفاوت در میزان سیلیس نشان دهنده آن است که عوامل بیرونی تاثیرات متفاوتی را بر معدن گذاشته که این با توجه به بزرگی معدن قابل توجه است. قابلیت شستشو بیشتر سیلیس بی شکل در مقایسه با سیلیس بلوری و غلظت های نسبتا بالای سیلیس در آبهای زیر زمینی که سنگهای آتشفشانی سیلیسی را زهکشی می کنند می تواند به عنوان دلیلی برای فراوانی سیلیس متحرک در حین دگرسانی در نظر گرفته شود (Yildiz & Kusc, 2004). نسبتهای پایین سیلیس در برخی از نمونه ها مانند S.G.C که دارای مقدار اندکی سیلیس بلوری (OPI-CT) است، می تواند نشان دهنده این مسئله باشد. در حالی که اگر نسبت سیلیس بالا باشد نشان دهنده عدم مهاجرت سیلیس است که این مطلب در نمونه های S.GO.4 و S.GO.5 قابل مشاهده است. در این نمونه ها که در ارتباط نزدیک با سنگ درونگیر (S.GO.A) هستند، مقدار سیلیس در سنگ درونگیر و بنتونیت بیشترین همبستگی را به یکدیگر دارد.

همانگونه که شکل ۵ ب نشان می دهد ماگمای مادر نمونه ها، ریولیتی است. این ماگماهای اسیدی دارای محتوای پایین MgO هستند که ترکیب شیمیایی سنگ درونگیر نیز این مسئله را تایید می کند. Christidis et al., 1995; Yildiz & Kusc, 2004 در مورد منشا Mg بیان کردند که در بیشتر موارد حتی در نمونه های با منشا ریولیتی، Mg بیشتر از سنگ درونگیر تامین و درصد پایینی از آن از آب دریا گرفته می شود. مقایسه محتوای Mg بنتونیتها و سنگ درونگیر در معدن چاه گلستان نشان می دهد که محتوای Mg از سنگ درونگیر به ماده معدنی افزایش پیدا کرده است و سنگ میزبان نمی تواند به تنهایی منشا آن باشد و احتمالاً Mg بیشتر از آب دریا گرفته شده است.

اگرچه همراهی زئولیتها با کانسارهای بنتونیت در بسیاری از نقاط دنیا امری متداول است (Grim & Guven, 1978)، اما این مطلب در مورد بنتونیت چاه گلستان صدق نمی کند. تنها در نمونه S.G.B و آن هم به مقدار اندک می توان کلینوپتیلولیت را مشاهده کرد. این کانسار از سنگهای سیلیسی تشکیل شده است که به نظر نمی رسد برای تشکیل بنتونیت مساعد باشد (Grim & Guven, 2004; Yildiz & Kusc, 1995; Christidis et al., 1978). بعد از آبوشی اولیه و تبادل کاتیونی بین فاز سیال و شیشه آتشفشانی (White & Claasen, 1980; White, 1983; Shiraki & Lijama, 1990; Christidis et al., 1995; Yildiz & Kusc, 2004) قلیایی ها و قلیایی های خاکی آزاد می شوند و اگر سیستم به طور مساعدی بسته باشد، pH و شوری افزایش می یابد (Hay & Sheppard, 1977; Christidis et al., 1995; Yildiz & Kusc, 2004) با این حال، بنتونیت در شرایط شوری و pH نه چندان بالای سیال منفذی در مراحل اولیه دگرسانی شکل می گیرد (Sheppard & Gude, 1973; Dibble & Tiller, 1981; Hay & Guldman 1978; Christidis et al., 1995; Yildiz & Kusc, 2004). زیرا در شرایطی که نسبت $(Na^+ + K^+)/H^+$ بالا باشد به جای بنتونیت زئولیت به وجود می آید. به طور کلی شستشوی قلیاییها و فعالیت بالای منیزیم شکل گیری بنتونیت را تسهیل می کند (Hess, 1966; Christidis et al., 1995; Yildiz & Kusc, 2004). پس با توجه به محتوای پایین قلیاییها و نبود کانیهای زئولیت می توان بیان کرد که در هنگام تشکیل کانسار، سیستم باز بوده است و با توجه به شسته شدن قلیاییها، به عنوان یک چاه عمل کرده است.

- دگرسانی شیشه آتشفشانی و شکل گیری اسمکتیت از راه توزیع مجدد Mg و Fe و گرفتن Mg از آب دریا. توزیع مجدد Si نیز منجر به ته نشینی - Opal CT می شود.

در نتیجه بنتونیت در این کانسار بر اساس واکنش زیر تشکیل شده است:
شیشه + H₂O (آبکافت) ---> ژل سیلیکات آلومنیوم آبدار ---> اسمکتیت + سیلیس آبدار + H₂O + کاتیونها

سپاسگزاری

این پژوهش در قالب حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران کشور (INSF) و بر اساس تفاهنامه ۹۰/۲۲۶۷۶/ص/۹۰ مورخ ۹۰/۱۱/۲۳ انجام گردیده است که بدینوسیله از مدیریت و همکاران آن موسسه تشکر و قدردانی می شود. همچنین از پرفسور آلبرتو لویز گالیندو و پرفسور سزار ویسراس از اعضای هیئت علمی دانشگاه گرانادای اسپانیا به خاطر همکاری صمیمانه و انجام پاره ای از آزمایشها، سپاسگزاری می گردد.

با توجه به شدت دگرسانی می توان در مورد ماهیت سنگ درونگیر به طور غیر مستقیم نتیجه گیری کرد.

مطالعه حاضر نشان داد که ژنز کانسار از نوع دیاژنتیکی است و شواهد زیر نیز آن را تایید می کند:

- کانسار از نوع لایه ای است
- شواهد دگرسانی در سنگ دیواره حضور ندارد
- عدم حضور کانیه های مثل کائولن و برخی از سولفیدها که بیشتر در دگرسانی گرمایی به وجود می آیند.
- مقدار فراوان کانی مونت موریلونیت
- مراحل تشکیل این کانسار را می توان به صورت زیر بیان کرد:
- قرار گیری سنگهای آذرآوری در یک لاگون
- اختلاط بین آب دریا و شیشه آتشفشانی که منجر می شود به :
(الف) واکنش شدید بین آب سرد دریا و شیشه داغ
(ب) سرد شدن سریع شیشه آتشفشانی و در نتیجه شکل گیری وسیع خلل و فرج در شیشه آتشفشانی
(پ) شسته شدن عناصر شیمیایی مانند قلیاییها و Ca

منابع

- آقا نباتی س.ع، زمین شناسی ایران (۱۳۶۵)، انتشارات سازمان و اکتشافات معدنی کشور، ص ۶۱۹
حجازی. م، قربانی. م (۱۳۷۳) بنتونیت - ژئولیت، سازمان زمین شناسی کشور، ص ۶۷
نادری میقان. ن (۱۳۷۹) نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ آیسک، سازمان زمین شناسی کشور
- Abedini, A. Calagari, A.A , and Akbari,M., 2009. Geochemistry and genesis of Mehredjan bentonite deposit, Suthest of Khor, Isfahan province. JGeope, p. 47 -58
- Berkley, J.L., and Baird, G.C., 2002. Calcareous K-bentonite deposits in the Utica shale and Trenton Group (Middle Ordovician), of the Mohawk Valley, New York State. Physics and Chemistry of the Earth, 27, p.265-278
- Christidis G. , and Scott P. 1993. Laboratory evaluation of bentonites. Industrial Minerals, 311, 51_57.
- Christidis G., Scott P., and Marcopolos T., 1995. "Origin of the bentonite deposits of Eastern Milos, Aegean",Greece: Geological, Mineralogical and Geochemical evidence, Clays and Clay Minerals, 43(1), 63-77.
- Christidis, G.E., 2001. Geochemical correlation of bentonites from Milos Island, Aegean, Greece. Clay Minerals, 36, p.295-306
- Dibble Jr., W. E., and Tiller., W 1981. Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments. Clays and Clay Minerals. 29: 323-330.
- Foreman B.Z., Rogers R.R., Deino A.L., Wirth K.R. & Thole J.T., 2008. Geochemical characterization of bentonite beds in the Two Medicine Formation (Campanian, Montana), including a new 40Ar/39Ar age. Cretaceous Research, 29, 373_385.
- Foreman, B.Z., Rogers, R.R., Deino, A.L., Wirth, K.R., Thole, J.T., 2007. Geochemical characterization of bentonite beds in the Two Medicine Formation (Campanian, Montana), including a new 40Ar/39Ar age. Cretaceous Research, 93, p. 1-13.
- Grim R.E., 1962. Applied Clay Mineralogy. International Series in Earth Sciences. McGraw- Hill Book Co. Inc., New York.
- Grim, R.G. and Guven, N., 1978. Bentonites—Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Elsevier, Amsterdam, 256pp
- Harben, P. W., and R. L. Bates., 1990. Geology of the Nonmetallics. New York: Metal Bulletin Inc. 62-89.
- Hartwell, J.M., 1965. The diverse uses of montmorillonite. Clay Miner. 6: 111-1
- Hay, R. L., and Sheppard, R. A., 1977. Zeolites in open hydrologic systems. In Reviews in Mineralogy, Vol. 4. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. F. A. Mumpton, ed. Washington, D.C.: Mineral. Soc. Am., 93-102.
- Hay, R. L., and Goldman. S. G., 1987. Diagenetic alteration of silicic ash in Searles Lake, California. Clays and Clay Minerals. 35: 449-457.
- Hess, P.C., 1966. Phase equilibria of some minerals in the K₂O, Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, H₂O system at 25~ and 1 atmosphere. Am. J. Sci. 264: 289-309.
- Hints, R., Kirsimäe, K., Somelar, P., Kallaste, T. and Kiipli, T., 2008. Multiphase Silurian bentonites in the Baltic Palaeobasin. Sedimentary Geology, 209, p. 69-79.
- Hosterman J.W., and Patterson S.H., 1992. Bentonite and fuller's earth resources of the United States. US Geological Survey Professional Paper, 1522, 45 pp.

- Huff W.D., Merriman R.J., Morgan D.J. and Roberts B., 1993. Distribution and tectonic setting of Ordovician K-bentonites in the United Kingdom. *Geological Magazine*, 130, 93-100.
- Huff, W., 2008. Ordovician K-bentonites: Issues in interpreting and correlating ancient tephros. *Quaternary International*, 178, p. 276-287.
- Irvine T. N., Baragar W.R.A., 1971. "A guide to the chemical classification of the common volcanic rock, *Canadian Journal of Earth Science*", 8, p.523-548.
- Keith, K.S. and Murray, H.H., 1994. Clay liners and barriers. Chapter in *Industrial Minerals and Rocks*, 6th Edition. Carr, D.D., ed. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, CO, pp. 435-462
- Kolarikova, I., Hanus, R., 2008. Geochemistry and mineralogy of bentonites from Ishirini (Libya). *Chemie der Erde-Geochemistry*, 68, p.61-68.
- Mariner R.H., and Surdam R.A., 1970. Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science*, 170, 977-980.
- Muchangos, A.C., 2006. The mobility of rare-earth and other elements in process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique). *Journal of Geochemical Exploration*, 88, p.300-303.
- Murray, H.H., 2007. Applied clay mineralogy occurrences, processing and application of kaolines, bentonites, palygorskite, and common clays, p. 12- 13
- Patterson, S. H., and H. H. Murray., 1983. Clays. In *Industrial Minerals and Rocks*. S. J. Lefond, ed. New York: Am.Inst. Mining Engineers, 519-585.
- Pearce J. A., Harris N. B. W., Tindle A. G., 1984. "Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks, *Petrology*", 25, Part 4, 956-983.
- Pellenard, P., Deconinck, J.F., Huff, W.D., Thierry, J., Marchand, D., Fortwengler, D., Trouiller, A., 2003. Characterization and correlation of Upper Jurassic (Oxfordian) bentonite deposits in the Paris Basin and the subalpine basin, France. *Sedimentology*, 50, p. 1035-1060.
- Roberts B. & Merriman R.J. ,1990. Cambrian and Ordovician metabentonites and their relevance to the origins of associated mudrocks in the northern sector of the Lower Paleozoic Welsh marginal basin. *Geological Magazine*, 127, 31-43.
- Savage, D., Walker, C., Arthur, R., Rochelled, C., Odae, C., Takase, H., 2007. Alteration of bentonite by hyperalkaline: A review of the role of secondary minerals. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, p. 287-297
- Senkayi A.L. Dixon J.B. Hossner L.R. Abder-Ruhman M., and Fanning D.S. ,1984. Mineralogy and genetic relationship of tonstein, bentonite and lignitic strata in the Eocene Yegna Formation of East-Central Texas. *Clays and Clay Minerals*, 32, 259-271.
- Sheppard, R. A., and Gude A. J., 1973. Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks on the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper No. 830: 36p.
- Shiraki, R., and T. Iijama., 1990. Na-K ion exchange reaction between rhyolitic glass and (Na, K) Cl solution under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 2923-2931.
- Slaughter M. & Earley J.W., 1965. Mineralogy and geological significance of the Mowry bentonites, Wyoming. *Geological Society of America, Special Paper*, 83, 95 pp.
- Spears, D.A., Kanaris-Sotirios, R., Riley, N., Krause, P., 1999. Namurian bentonites in the Pennine basin, UK-origin and magmatic affinities. *Sedimentology*, 46, p. 385-401.
- Steeffel C.L., and van Cappellen P., 1990. A new kinetic approach to modelling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors and Ostwald ripening. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2657-2677.
- Takagi T., Koh S. M., Song M. S., Itoh M., Mog K., 2005. "Geology and properties of the Kawasaki and Dobuyama bentonite deposits of Zao region in northeastern Japan", *Clay Minerals*, 40, 333-350.
- Taylor M.W., and Surdam R.C., 1981. Zeolite reactions in the tuffaceous sediments at Tells Marsh, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 29, 341-352.
- White A.F., 1983. Surface chemistry and dissolution kinetics of glassy rocks at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 805-815.
- White, A. F., and Claasen. H. C., 1980. Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. *Chem. Geol.* 28: 91-109.
- Winchester J. A., Floyd P. A., 1977. "Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements", *Chemical Geology*, 20, 325-343.
- Yalcin H., and Gumuser G., 2000. "Mineralogical and geochemical characteristics of late Cretaceous bentonite deposits of the Kelkit Valley region", northern Turkey, *Clay minerals*, 35, 807- 825.
- Yildiz A., and Kuscu M., 2004. "Origin of the Basoren (Kutahya W Turkey) bentonite deposits", *Clay Minerals*, 39, 219-231
- Yildiz A., Dumlupunar I., 2009. Mineralogy and geochemical affinities of bentonites from Kapıkaya (Eskisehir, western Turkey), *clay minerals*, 44, 339- 360